

## 総説論文

大環状配位子をイオンサイズ選択性マスクング試薬として利用した  
金属イオンの高選択的溶媒抽出系の設計

梅谷重夫\*

Design of Highly Selective Solvent Extraction System of Metal Ions Utilizing  
Macrocyclic Ligand as Ion-size Selective Masking Reagent

Shigeo UMETANI†

Improved extraction-separation could be achieved in the extraction of alkali, alkaline earth and rare earth metal ions using macrocyclic ligands as ion size selective masking reagents. By adding macrocyclic ligand to the aqueous phase in the conventional chelate extraction system, the extractions of metal ions with larger ionic radii shifted to the higher pH region. Consequently, the separation among the metal ions was enhanced. Diazapolyoxabicyclic ligands (cryptand) exhibit a prominent separation ability for alkali and alkaline earths metal ions. Quantitative separation systems have been successfully developed in the synergistic extraction of alkali and alkaline earth metal ions in the presence of cryptand. A new type of water-soluble sulfonated crownethers have been prepared. The extractive separability of lanthanide ions was found to improve by adding the sulfonated crown ethers into the aqueous phase. The number of water molecules in the first coordination sphere of the central  $\text{Eu}^{3+}$  in the complex was determined by a laser-induced luminescence study. In addition, fluorescence spectra were measured to evaluate the structure of the complexes. The stabilization of the complexes formed is discussed taking into account an outer-sphere electrostatic attraction between the sulfonic acid group and the metal ion.

**Key Words** : Solvent Extraction, High Selectivity, Masking Effect, Macrocyclic Ligand, Alkaline Earth Metal, Lanthanide

## 1. はじめに

溶媒抽出法は金属イオンの有効な分離、濃縮法であり、分析化学の分野から発展してきたが、現在では原子力エネルギーにおける核燃料サイクル、放射性廃棄物の処理、レアメタルの工業的湿式精錬にも応用されている。金属イオンに対して高選択的な配位子、および溶媒抽出系の設計は重要な課題であり、多くの努力がなされてきた。マスクング効果は金属イオンの溶媒抽出において、選択性を向上させる有力な手法である。 $\beta$ -ジケトンに代表されるキレート試薬では、金属イオンの抽出性は一般にその金属錯体の錯生成の安定性に支配される。たとえばアルカリ、アルカリ土類、希土類金属イオンの溶媒抽出では、イオン半径の小さいもの（電荷密度の大きいもの）ほどよく抽出される。一方、クラウンエーテル、クリプタンド類に代表される大環状配位子は、上記のような金属イオンに対してキレート試薬と全く異なるユニークな反応性を有することが知られている<sup>1,2)</sup>。そこでキレート試薬と大環状配位子を組み合わせることにより高選択的な金属イオンの溶媒抽出系を設計することが可能であると考えられる。環状配位子をイオンサイズ選択性と

して水相に添加することによる高選択的な溶媒抽出系の設計に関する最近の仕事を紹介する。

2. クラウンエーテル存在下でのアルカリ土類金属イオンの溶媒抽出<sup>3)</sup>

0.05 M (1 M = 1 mol dm<sup>-3</sup>) の 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP) と 0.01 M の tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) によるアルカリ土類金属イオンの溶媒抽出の結果を Figure 1 に見ることができる。HPMBP (Scheme 1) は  $\beta$ -ジケトン型の抽出試薬であり、金属イオンと無電荷のキレート錯体を生成する。TOPO はキレート錯体の空の配位座に配位した水分子と置換して抽出を促進する。ここでは金属イオンの有機相、水相間の分配定数 (D) を水相の pH に対してプロットした。図の白丸のようにアルカリ土類金属イオンはイオン半径の小さい順によく（酸性領域から）抽出された (Mg > Ca > Sr > Ba)。この系の水相に 0.03 M の 18-crown-6 を添加すると、18-crown-6 は水相中で Mg, Ca < Sr < Ba の順 (Table 1) によく反応するので、図のように抽出 (黒丸) はイオン半径の大きいものほど高 pH 側に移動する。結果として Ca-Sr 間, Sr-Ba 間の選択性が向上した。18-crown-6 がイオンサイズ選択性マスクング試薬として作用したことが実験的に示された。18-crown-6 のシクロヘキサン-水間の分配比は 10<sup>-2.91</sup> であり<sup>4)</sup>、18-crown-6 のシクロヘキサン相への分配は無視できる。

アルカリ土類金属イオン (M<sup>2+</sup>) の HPMBP (HA) と TOPO

平成16年6月1日受付;平成16年7月23日受理

\*京都大学化学研究所

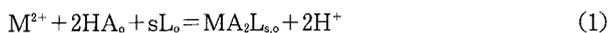
〒611-0011 宇治市五ヶ庄

†Institute for Chemical Research, Kyoto University

Uji, Kyoto 611-0011, Japan

E-mail: umetani@scl.kyoto-u.ac.jp

(L) による協同抽出では、抽出平衡および抽出定数 ( $K_{ex,s}$ ) は次のように書くことができる。



$$K_{ex,s} = \frac{[MA_2L_{s,o}][H^+]^2}{[M^{2+}][HA]_o^2[L]_o^s} \\ = D \frac{[H^+]^2}{[HA]_o^2[L]_o^s} \quad (2)$$

ここで  $o$  は有機相中の化学種であることを表しており、分配比 ( $D$ ) は  $[MA_2L_{s,o}]/[M^{2+}]$  として定義される。付加物 ( $MA_2L_s$ ) 中の TOPO の数 ( $s$ ) は Mg, Ca, Sr では 2, Ba では 3 であ

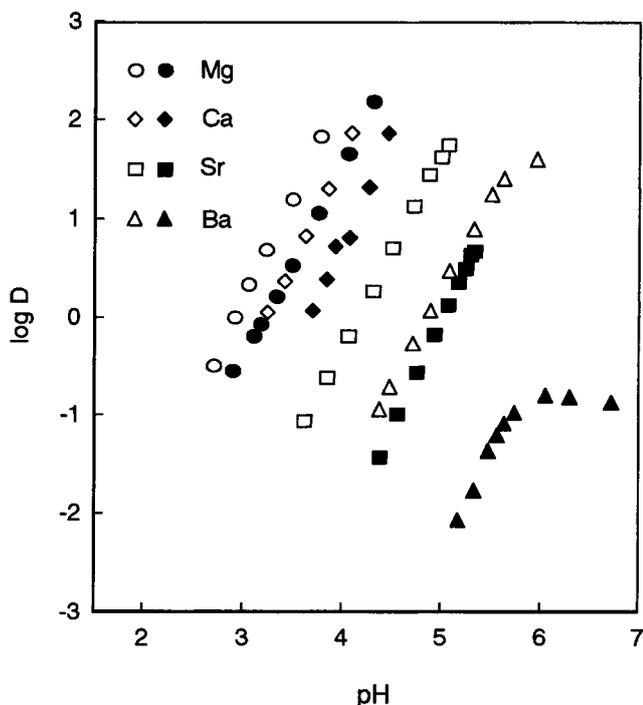


Figure 1 Extraction of alkaline earths into cyclohexane with HPMBP and TOPO in the absence (blank symbols) and presence (solid symbols) of 18-crown-6.  $[HA]_o = 0.05$  M,  $[L]_o = 0.01$  M in cyclohexane,  $[CE] = 0.03$  M in an aqueous phase.

Table 1 Extraction parameters for alkaline earths in the cyclohexane system

	$r(\text{\AA})^a$	$\log K_{ex,s}$	$s$	SF	15-crown-5		18-crown-6	
					$\log \beta$	SF*	$\log \beta$	SF*
Mg	0.72	0.80	2	—	—	—	2.25	—
Ca	1.00	0.16	2	0.64	—	—	2.30	0.69
Sr	1.18	1.74	2	1.90	—	—	1.90	2.66
Ba	1.35	1.16	3	1.42	—	—	2.06b	2.18 <sup>b</sup>
					2.05		3.82	

<sup>a</sup> Ionic radius for a coordination number of six. Taken from ref. 11.

<sup>b</sup> At  $[TOPO]_o = 0.01$  M.

る<sup>3)</sup>。  $\log K_{ex,s}$  の値は Figure 1, 式(2)から求められ Table 1 にまとめられている。

18-crown-6 (CE) 存在下での分配比 ( $D^*$ ) は式(3)のように書くことができる。

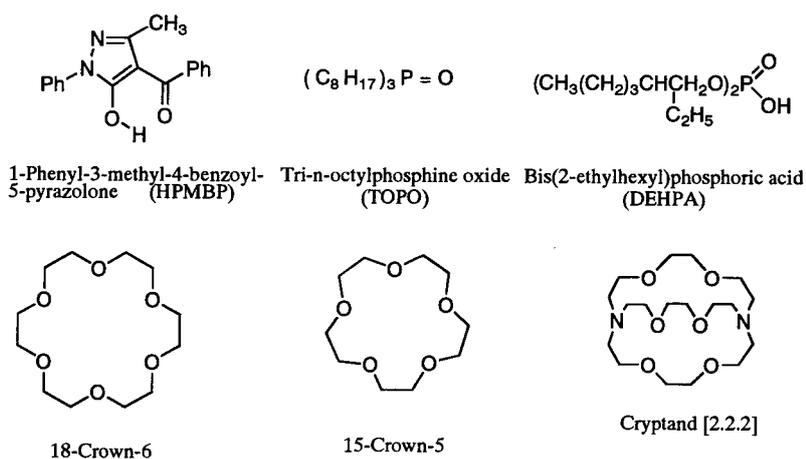
$$D^* = \frac{[MA_2L_{s,o}]}{[M^{2+}] + [M(CE)^{2+}]} \\ = K_{ex,s} \frac{[HA]_o^2 [L]_o^s}{[H^+]^2 (1 + \beta [CE])} \quad (3)$$

ここで  $\beta$  は水相中での 18-crown-6 とアルカリ土類金属イオンの錯生成定数である ( $[M(CE)^{2+}]/[M^{2+}][CE]$ )。  $D$  の  $D^*$  による商は式(4)を与える。

$$D/D^* = 1 + \beta [CE] \quad (4)$$

$\log \beta$  の値は Table 1 にまとめられた。二つの金属イオン ( $M_1, M_2$ ) の分離係数 (SF) はそれぞれの分配比, 抽出定数の対数値の差として定義する。

$$SF = \log(D_{M1}/D_{M2}) = \log(K_{ex,s,M1}/K_{ex,s,M2}) \quad (5)$$



Scheme 1 Ligands employed in the present work

Table 2 Extraction parameters for lanthanides

	$\log K_{ex}$	$\Delta pH_{1/2}^a$	$\log \beta$	$r(\text{\AA})^b$	SF	SF*
La	0.57	0.32	1.91	1.160		
					0.33	0.75
Nd	0.90	0.18	1.39	1.109		
					0.66	0.81
Sm	1.56	0.13	1.16	1.079		
					0.72	0.78
Eu	2.28	0.11	1.06	1.066		
					1.35	1.68
Dy	3.63	—	—	1.027		
					0.15	0.15
Ho	3.78	—	—	1.015		
					0.36	0.36
Yb	4.14	—	—	0.985		

<sup>a</sup> [DEHPA]<sub>0</sub>=0.01 M in cyclohexane, [18C6]=0.1 M.

<sup>b</sup> Ionic radius for a coordination number of eight. Taken from ref. 11.

クラウンエーテル存在下での分離係数 (SF\*) は  $s_1$  と  $s_2$  が等しく, [CE] が十分に大きいとき, 式(6)で表される。

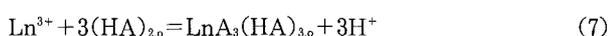
$$SF^* = \log(D^*_{M1}/D^*_{M2}) = \log(K_{ex,s,M1}/K_{ex,s,M2}) (\beta_{M2}/\beta_{M1}) \quad (6)$$

式(5)と(6)から分かるように, 分離係数は  $\beta_{M2}/\beta_{M1}$  だけ増大する。クラウンエーテルの存在下, 非存在下でのアルカリ土類金属イオンの分離係数は Table 1 に見ることができる。Sr-Ba 間の分離係数は TOPO の濃度に依存するため, [TOPO]<sub>0</sub>=0.01 M の条件で計算された。

### 3. クラウンエーテル存在下での希土類金属イオンの溶媒抽出<sup>3)</sup>

希土類金属イオンに対する高選択的抽出試薬である bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA, Scheme 1) による希土類金属イオンの溶媒抽出へのクラウンエーテルの応用が研究された。DEHPA による希土類金属イオンのシクロヘキサンへの溶媒抽出系に 0.1 M の 18-crown-6 を水相に添加しても, 重希土類 (Dy, Ho, Yb) の 50% が抽出される pH 値 ( $pH_{1/2}$ ) は変化しなかったが, 軽希土類 (La, Nd, Sm, Eu) では  $pH_{1/2}$  は増大した。クラウンエーテルの存在下, 非存在下での  $pH_{1/2}$  の差 ( $\Delta pH_{1/2}$ ) は, 希土類金属イオンのイオン半径の増大に従って直線的に大きくなった。

希土類金属イオン ( $Ln^{3+}$ ) の DEHPA (HA) による溶媒抽出では, 抽出平衡および抽出定数 ( $K_{ex}$ ) は次のように書くことができる。



$$K_{ex,s} = [LnA_3(HA)_{3,0}][H^+]^3/[Ln^{3+}][(HA)_{2,0}]^3 \quad (8)$$

$\log K_{ex}$  値は式(8),  $\log \beta$  値は式(4)より求められ, SF および SF\*と共に Table 2 にまとめられた。希土類金属イオンの抽出分離は, 金属イオンとしての性質が似通っているため困難であ

るが, 18-crown-6 をイオンサイズ選択性マスクング試薬として添加することにより明らかに選択性が向上することが実験的に示された。La-Dy 間の SF は 3.06 から 4.02 に増大しており, このレベルの改善は抽出試薬の分子設計では非常に困難である。

### 4. クリプタンド存在下でのアルカリ土類金属イオンの溶媒抽出<sup>6,7)</sup>

3次元構造を有するクリプタンド類と金属イオンの反応性は Lehn, Sauvage らによって詳細に研究された<sup>8)</sup>。クリプタンド類はその環の大きさによりアルカリ金属, アルカリ土類金属イオンに対して非常に高い選択性を示す。cryptand[2.2.1] は隣接する Mg-Ca, Li-Na に, cryptand[2.2.2] は Ca-Sr に対して特に高選択的である。クリプタンド類は水溶性であり, イオンサイズ選択性マスクング試薬としてきわめて有効であると考えられる。環を構成する要素として3級窒素原子を2個有しているため, クラウンエーテル類とは異なり, クリプタンド類のマスクング効果は pH に依存する。

0.01 M cryptand[2.2.2] の存在下, 非存在下での 0.01 M HPMBP と 0.01 M TOPO によるアルカリ土類金属イオンのシクロヘキサンへの協同抽出を Figure 2 に見ることができる。Mg, Ca の抽出挙動は cryptand[2.2.2] を添加してもほとんど変化はなかった。Sr では cryptand[2.2.2] を添加しても低 pH 領域では変わらないが, pH 5 を超えると急激に分配比が低下した。Ba では pH 4.5 以上で, 分配比の低下が見られた。

ここでの結果からクリプタンドによるマスクング効果は錯生成の安定度と pH に依存することが分かる。Sr の抽出において低 pH 領域で変化が見られなかったのは, クリプタンドの窒

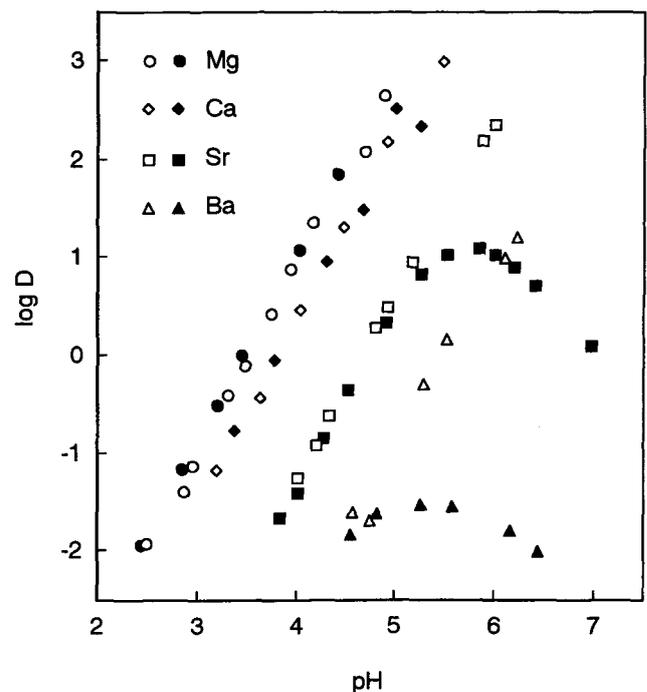


Figure 2 Extraction of alkaline earths with HPMBP and TOPO in the absence (blank symbols) and presence (solid symbols) of cryptand[2.2.2]. [HPMBP]<sub>0</sub>=[TOPO]<sub>0</sub>=0.01 M in cyclohexane, [cryptand]=0.01 M in an aqueous phase.

素がプロトン化されて陽イオンとなっており、金属イオンと反応しないためである。pHの上昇につれてプロトンが外れ、中性分子が増加していく。クリプタンドと金属イオンの錯生成の安定度、 $pK_a$ が報告されているので、濃度を決めればクリプタンド存在下での金属イオンの抽出挙動を予測することができる。[HPMBP]と[TOPO]を $4 \times 10^{-3}$  M, [cryptand]を $1 \times 10^{-2}$  Mとし、Ca-Srの定量的な抽出分離系の確立を試みた。

Figure 3に見られるように、Srの分配比は予想通りpH 5.6以上で急激に下降したが、CaのそれはpH 7.5まで上昇し続けた。CaはSrからpH 7.2-8.6の領域で定量的に抽出分離される。この領域ではCaの99%以上 ( $\log D^* > 2$ ) が有機相に抽出される一方、Srの99%以上 ( $\log D^* < -2$ ) が水相に留まる。特にpH 7.8ではCaの99.9%以上 ( $\log D^* > 3$ ) が有機相に抽出される一方、Srの99.9%以上 ( $\log D^* < -2$ ) が水相に留まり、 $\log D$ の差は6以上になった。

クリプタンド類は低pH領域では2個のプロトンが付加しており、pHが上昇するにつれて段階的にプロトンを放出して中性の配位子を生成する。この中性の配位子が金属イオン錯生成する。cryptand[2.2.2]の $pK_{a1}$  and  $pK_{a2}$ の値は7.27, 9.60である<sup>8)</sup>。従ってクリプタンド類のマスキング効果を有効に利用するためには、pHの高い領域で使うことが望ましい。

そこで benzoyltrifluoroacetone (BFA) と tri-n-butylphosphate (TBP) の組み合わせによる協同抽出系を採用した。benzoyltrifluoroacetoneはHPMBPより弱酸であり、また tri-n-butylphosphateはTOPOより弱いルイス塩基である。濃度の調整と併せて、抽出pH領域をアルカリ性側に移動する

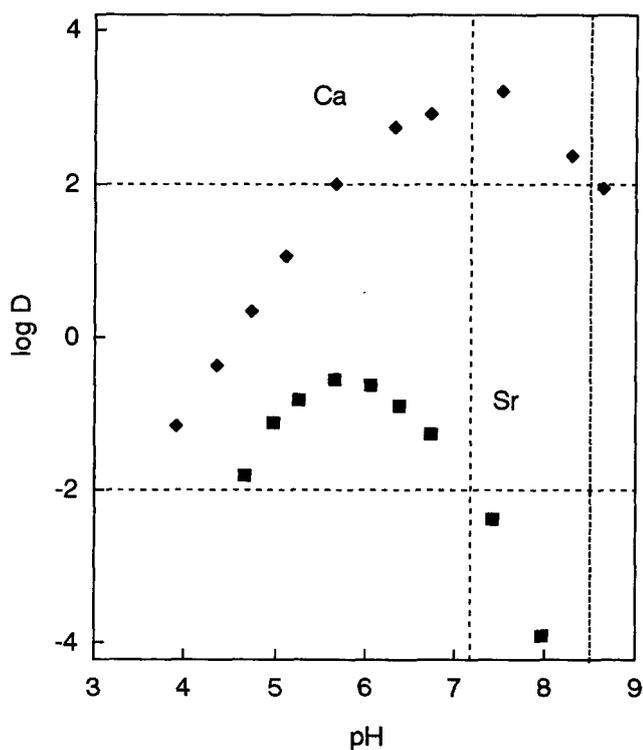


Figure 3 Extraction of calcium and strontium with HPMBP and TOPO in the presence of cryptand [2.2.2]. [HPMBP]. = [TOPO]. =  $4 \times 10^{-3}$  M, [cryptand] =  $1 \times 10^{-2}$  M.

ことでクリプタンド類のマスキング効果の最適化が期待される。

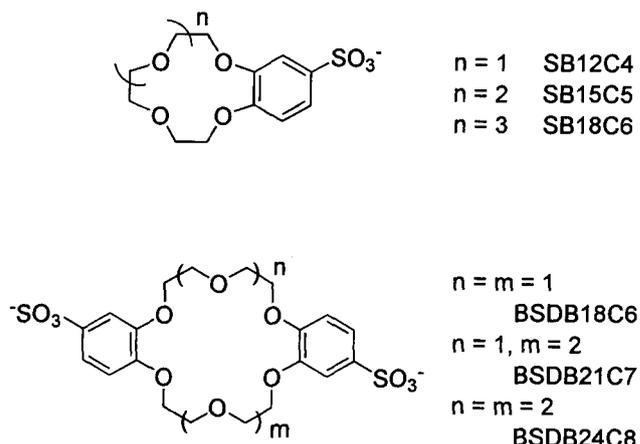
[BFA]. = [TBP]. =  $2.5 \times 10^{-3}$  M, [cryptand] =  $1 \times 10^{-2}$  M (cryptand[2.2.1]) の条件で、MgはCaからpH 8.5-9.5の領域で定量的にシクロヘキサンへ抽出分離された。この領域ではMgの98%以上 ( $\log D^* > 1.8$ ) が有機相に抽出される一方Caの99%以上 ( $\log D^* < -2$ ) が水相に留まる。Srの分配はpH 7.0-9.5の領域で非常に小さかった ( $\log D^* < -3$ )。[BFA]. = [TBP]. =  $1.5 \times 10^{-3}$  M, [cryptand] =  $1.0 \times 10^{-2}$  M (cryptand[2.2.2]) の条件で、CaはSrから定量的にシクロヘキサンへ抽出分離された。ここでは抽出pH領域を酸性側に移動してSrに対するマスキング効果を最大にするために、BFAとTBPの濃度を大きくした。pH 6.7以上ではMg, Caは99%以上 ( $\log D^* > 2$ ) が有機相に抽出される一方、Srの99%以上 ( $\log D^* < -2$ ) が水相に留まり、SrのMg, Caからの定量的な抽出分離が可能となった。

LiとNaの分離においては、LehnらのデータからCryptand[2.2.1]がイオンサイズ選択性マスキング試薬として最も効果的であると考えられる。アルカリ金属イオンに対するTBPの協同効果は小さく、Liの抽出が十分でないため、ここではTOPOが使われた。0.1 M BFAと0.03 M TOPOにより、0.01 M cryptand[2.2.1]の存在下でシクロヘキサンへのLiのNaからの定量的抽出分離が達成された。Naの抽出はpH 7.5以上で急激に低下するが、Liのそれはcryptand[2.2.1]にほとんど影響されなかった。pH 8以上でLiの99%以上 ( $\log D^* > 2$ ) が有機相に抽出される一方、Naの99%以上 ( $\log D^* < -2$ ) が水相に留まる。

## 5. スルホン化クラウンエーテル<sup>9,10)</sup>

有機相中のクラウンエーテル類は金属キレートに配位して抽出を促進する。これは協同効果として知られている。協同効果により抽出は促進されるが、多くの場合選択性は低下する。クラウンエーテル類の有機相への分配を出来るだけ小さくするために、シクロヘキサン等の炭化水素系の有機溶媒を用いる必要がある。有機溶媒の選択の制限があった。

このために以下の新規スルホン化クラウンエーテル類が合成された (Scheme 2)。3'-sulfobenzo-12-crown-4 (SB12C4), 3'-sulfobenzo-15-crown-5 (SB15C5), 3'-sulfobenzo-18-crown-6



Scheme 2 Sulfonated crown ethers

Table 3 Log  $\beta$  values for lanthanide-crown ether complexes

$\text{Ln}^{3+}$	$r(\text{\AA})$	SB12C4	SB15C5	SB18C6	DSDB18C6	DSDB21C7	DSDB24C8	18C6	15C5
$\text{La}^{3+}$	1.160	2.39±0.03	2.04±0.01	1.88±0.01	2.07±0.12	2.20±0.01	2.36±0.04	1.11±0.07	< 0.2
$\text{Ce}^{3+}$	1.143	2.42±0.02	1.98±0.01	1.84±0.09	2.01±0.08	2.27±0.01	2.39±0.02	1.21±0.09	< 0.2
$\text{Pr}^{3+}$	1.126	2.30±0.02	1.91±0.11	1.81±0.09	1.84±0.14	2.07±0.11	2.17±0.06	1.11±0.09	< 0.2
$\text{Nd}^{3+}$	1.109	2.39±0.02	1.81±0.01	1.66±0.01	1.88±0.06	2.14±0.02	2.20±0.05	0.94±0.06	< 0.2
$\text{Sm}^{3+}$	1.079	2.20±0.02	1.77±0.07	1.70±0.02	1.77±0.13	1.94±0.06	2.07±0.05	0.79±0.07	< 0.2
$\text{Eu}^{3+}$	1.066	2.17±0.02	1.66±0.02	1.59±0.04	1.63±0.07	1.88±0.03	1.94±0.10	0.50±0.03	< 0.2
$\text{Gd}^{3+}$	1.053	2.04±0.02	1.63±0.01	1.39±0.07	1.51±0.05	1.77±0.03	1.84±0.04	< 0.2	< 0.2
$\text{Dy}^{3+}$	1.027	1.77±0.02	1.21±0.01	0.87±0.06	1.16±0.01	1.51±0.01	1.63±0.06	< 0.2	< 0.2
$\text{Er}^{3+}$	1.004	1.31±0.02	1.00±0.01	0.71±0.06	1.06±0.04	1.31±0.01	1.35±0.08	< 0.2	< 0.2
$\text{Yb}^{3+}$	0.985	0.79±0.02	0.50±0.01	< 0.2	< 0.2	0.71±0.01	0.71±0.05	< 0.2	< 0.2

(SB18C6), di(3'-sulfo)-dibenzo-18-crown-6 (DSDB18C6), di(3'-sulfo)-dibenzo-21-crown-7 (DSDB21C7), di(3'-sulfo)-dibenzo-24-crown-8 (DSDB24C8)。これらのスルホン化クラウンエーテル類と希土類金属イオンの錯生成反応が調べられた。希土類金属イオンの DEHPA によるシクロヘキサン相への抽出系の水相にスルホン化クラウンエーテル類を添加し、その濃度と金属イオンの分配比を解析することにより、錯生成定数 ( $\beta$ ) が決定された。クラウンエーテル類のシクロヘキサン、水間の分配比は、18-crown-6 では  $10^{-2.91}$ 、15-crown-5 では  $10^{-2.62}$ 、<sup>4)</sup> スルホン化クラウンエーテル類では  $10^{-4}$  以下であった。従って、有機相中での大環状配位子の金属キレートへの付加反応 (協同効果) は無視できる。 $\beta$  の値は Table 3 にまとめられた。このようにスルホン化クラウンエーテル類と希土類金属イオンの錯生成定数は 18C6 と比べてかなり大きく、錯生成に対するスルホン酸基の効果が大きいことが分かった。

クラウンエーテル錯体は  $18\text{C6} < \text{SB18C6} < \text{DSDB18C6}$  のように、スルホン酸基の数が多くなるにつれて安定になる。スルホン酸基と金属イオンの外圏の相互作用が錯生成に影響していると考えられる。さらにモノ、ジスルホン酸クラウンエーテルでは  $\text{SB18C6} < \text{SB15C5} < \text{SB12C4}$ 、 $\text{DSDB18C6} < \text{DSDB21C7} < \text{DSDB24C8}$  の様に安定度が変化する。18C6 の空孔は 1.34-1.43  $\text{\AA}$  で最も希土類金属イオンに適するとされているが、スルホン酸クラウンエーテル類では "size fitting effect" の概念では説明できない。Figure 4 に  $\log \beta$  とイオン半径<sup>11)</sup> の逆数の関係を図示した。 $\beta$  は希土類金属の原子番号の増加に従って緩やかに低下している。このことから空孔の大きさが錯生成を支配する重要な因子ではないことが分かる。

式(6)で定義された分離係数を Table 4 にまとめた。 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Yb}^{3+}$  間の分離係数は 5.34 であるが、クラウンエーテル類を水相に添加することにより改善された。スルホン酸クラウンエーテル類は 18C6 よりはるかに効果的である。最も効果的であっ

たのは SB12C4 で、分離係数は 6.63 であった。スルホン酸クラウンエーテル類の効果は概して重希土類において顕著であった。

このスルホベンゾクラウンエーテル類と希土類金属イオンとの水溶液内錯生成反応の特徴は、以下のように要約される。

(1) スルホン酸基と中心金属イオンとの外圏型静電相互作用により、18-クラウン-6 より安定度ははるかに大きい。(2) 金属

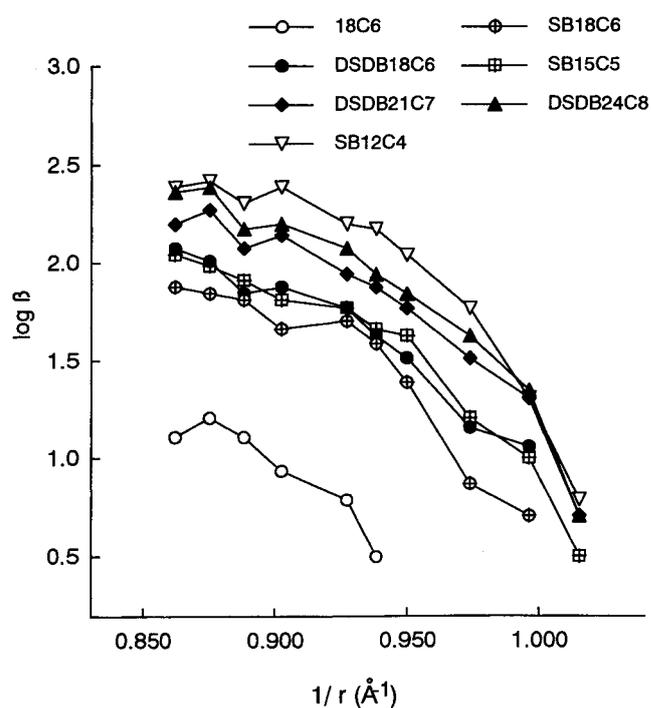


Figure 4 Formation constants of lanthanide complexes in aqueous solution.

Table 4 Separation factors for the extraction of lanthanides in the presence of crown ethers<sup>a</sup>

	none	18C6	SB12C4	SB15C5	SB18C6	DSDB18C6	DSDB21C7	DSDB24C8
La / Pr	0.90	0.90	1.20	1.02	0.90	1.11	1.02	1.08
Pr / Eu	1.62	1.86	1.74	1.83	1.80	1.80	1.80	1.83
Eu / Dy	1.29	1.47	1.65	1.62	1.74	1.62	1.59	1.56
Dy / Yb	1.53	1.53	2.04	1.83	1.71	1.86	1.98	2.07
La / Yb	5.34	5.76	6.63	6.30	6.15	6.39	6.39	6.54

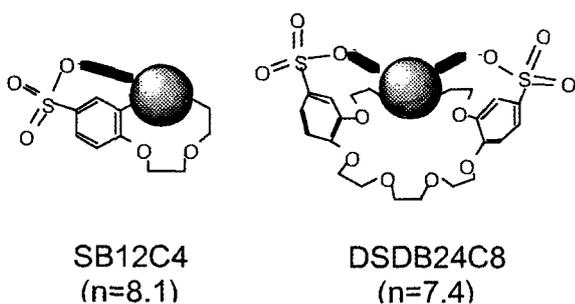
<sup>a</sup> [D2HEPA]<sub>0</sub> = 0.01 mol dm<sup>-3</sup> in cyclohexane, [crown ether] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>.

Table 5 Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-crown ether complexes in aqueous solution

CE	$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{a}}$	$P_{(\text{CE})}^{\text{b}}$
SB12C4	8.1±0.1	0.66
SB15C5	7.0±0.3	0.53
SB18C6	6.5±0.3	0.57
DSDB18C6	7.1±0.2	0.48
DSDB21C7	7.3±0.1	0.57
DSDB24C8	7.4±0.3	0.58
18C6	—	0.30

<sup>a</sup>The hydration number. <sup>b</sup> The relative intensity ratio of the Eu(III)-crown ether complexes.

イオンのイオン半径が大きいほど安定で、18-クラウン-6と同様の傾向を持つ。(3) 環の大きさが18員環より大きくても、小さくても安定度は増大する。また、15-クラウン-5、12-クラウン-4はほとんど反応しなかった。時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定<sup>12)</sup>によってEu(III)体の第一配位圏の水和水分子数( $n_{\text{H}_2\text{O}}$ )を測定した結果、18員環との錯体の水和数が最も少ない、すなわち18員環と最もよくサイズフィットすることが示された(Table 5)。18員環より大きくても、小さくても水和数は増大した。Eu(III)錯体の蛍光スペクトル測定による錯体中心金属イオンの配位対称性と安定度の結果は、クラウン環との相互作用よりも、環から浮き上がった中心金属イオンとスルホン酸基との外圏型静電相互作用の寄与が大きいことを強く

Scheme 3 Possible structures of Eu<sup>3+</sup> complexes in aqueous solution.

示唆している (Scheme 3)。

以上のように、従来のキレート試薬と大環状配位子は金属イオンのイオン半径に対して反対の錯生成能を有し、大環状配位子をイオンサイズ選択的マスキング試薬として利用すれば、アルカリ、アルカリ土類、希土類金属イオンの抽出選択性を改善することが出来る。この概念は普遍的であり、分離、分析化学の多くの分野に応用できると考えられる。

#### 参考文献

- 1) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, and D. Sen: "Thermodynamic and Kinetic Data for Cation-Macrocycle Interaction", *Chem. Rev.*, **85** (1985) 271-339.
- 2) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, and R. L. Bruening: "Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations and Anions", *Chem. Rev.*, **91** (1991) 1721-2085.
- 3) S. Tsurubou, M. Mizutani, Y. Kadota, T. Yamamoto, S. Umetani, T. Sasaki, Q. T. H. Le, and M. Matsui: "Improved Extraction-Separation of Alkaline Earths and Lanthanides Using Crown Ethers as Ion Size Selective Masking Reagents: A Novel Macrocycle Application", *Anal. Chem.*, **67** (1995) 1465-1469.
- 4) Y. Meguro, H. Muto, and Z. Yoshida: "Solvent Effect on Synergistic Extraction of Americium(III) 2-Thenoyltrifluoroacetone/Crown Ether", *Anal. Sci.*, **7** Supplement (1991) 51-54.
- 5) S. Umetani, K. Sasayama, and M. Matsui: "Solvent Extraction of Alkaline Earth Metals and Lithium with 1-Aryl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones and Trioctylphosphine Oxide", *Anal. Chim. Acta*, **134** (1982) 327-331.
- 6) T. Sasaki, S. Umetani, M. Matsui, and S. Tsurubou: "Quantitative Extraction Separation of Calcium from Strontium Using Cryptand[2.2.2] as a Masking Reagent", *Chem. Lett.*, (1994) 1195-1198.
- 7) S. Tsurubou, S. Umetani, and Y. Komatsu: "Quantitative Extraction Separation Systems of Alkali and Alkaline Earth Metal Ions Using Cryptands as Ion-size Selective Masking Reagents", *Anal. Chim. Acta*, **394** (1999) 317-324.

- 8) J. M. Lehn and J. Sauvage: "[2]-Cryptates: Stability and Selectivity of Alkali and Alkaline-Earth Macrobicyclic Complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6700-6707.
- 9) T. Sasaki, S. Umetani, M. Matsui, S. Tsurubou, T. Kimura, and Z. Yoshida: "Complex Formation of Lanthanide Ions with Sulfonated Crown Ethers in Aqueous Solution", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **71** (1998) 371-377.
- 10) T. Sasaki, S. Umetani, Q. T. H. Le, M. Matsui, and S. Tsurubou: "Improved Extraction-Separation of Alkaline Earths and Lanthanides with the Aid of an Ion Size Selective Masking Reagent", *Analyst*, **121** (1996) 1051-1054.
- 11) R. D. Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Crystallogr.*, **A32** (1976) 751-767.
- 12) T. Kimura and G. R. Choppin: "Luminescence Study on Determination of the Hydration Number of Cm(III)", *J. Alloys Comp.*, **213/214** (1994) 313-317.